

Д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын**¹, к. т. н. **К. Г. Земляной**¹ (✉),
к. ф.-м. н. **В. М. Устьянцев**¹, **К. В. Миронов**², **А. А. Форшев**²,
Ф. П. Николаев², **Д. В. Сушников**²

¹ ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург,
Россия

² АО ЕВРАЗ НТМК, г. Нижний Тагил, Россия

УДК 666.76:669.162.212].017:620.186.1

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРА КЕРАМИЧЕСКОГО ГОРНА ДОМЕННОЙ ПЕЧИ № 6 ЕВРАЗ НТМК ПОСЛЕ СЛУЖБЫ. Часть 1. Минеральный состав огнеупоров

Приведены результаты комплексного исследования химического и вещественного составов, а также макроструктуры образцов огнеупоров после службы в горне доменной печи с полезным объемом 2200 м³ в течение 14 лет. Комплексным методом определено содержание углерода в исследуемых образцах. Установлено образование цинксодержащих фаз как на месте оксидных огнеупоров керамического стакана, так и в углеродистой футеровке фурменной зоны и горна. Износ огнеупоров в горне имеет сложный, преимущественно термохимический механизм и малую скорость из-за формирования гарнисажа, содержащего тугоплавкие соединения.

Ключевые слова: доменная печь (ДП), керамический горн, углеродистая футеровка, износостойчивость, цинкит, ганит, виллемит.

В настоящее время в связи с интенсификацией высокотемпературных процессов продолжительность кампании современных доменных печей (ДП) в значительной степени определяется износоустойчивостью горна и лещади [1–5]. Известно также, что большую часть кампании ДП работает не на исходной футеровке, а на сформированном на ее рабочей поверхности огнеупорном гарнисаже. Вещественный состав и свойства гарнисажа были объектом изучения зарубежных и отечественных авторов [1–10]. Большинство публикаций посвящено исследованию гарнисажа ДП, выплавляющих чугуна с использованием традиционного железорудного сырья с относительно малым содержанием титана [2–7]. При этом физико-химический механизм износа самой футеровки горна изучен недостаточно.

Настоящая статья содержит первые результаты комплексного материаловедческого исследования огнеупоров нового поколения для футеровки горна, фурменной зоны и керамического стакана после 14 лет эксплуатации в ДП № 6 с

большим полезным объемом; некоторые аспекты системного изучения гарнисажа, сформированного в этой ДП в той же кампании, опубликованы ранее [1].

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ДП № 6 ЕВРАЗ НТМК с полезным объемом 2200 м³ (диаметр горна 9700 мм, 2 чугунные летки, 22 воздушные фурмы) была задута после реконструкции в 2004 г. и выдута для последующего ремонта в 2018 г. За этот период было выплавлено 27950 тыс. т передельного ванадийсодержащего чугуна. Средний химический состав чугуна, мас. %: Fe 94,1, Ti 0,14, V 0,496, Mn 0,38, C 4,6, Si 0,08, S 0,024, P 0,05.

После выдувки печи и ее охлаждения воздухом и водой футеровку и гарнисаж обрушали при помощи машины для ломки футеровки с гидромолотом и удаляли из печи. При этом отбирали пробы из горна, фурменной зоны и заплечиков. Всего на исследование было представлено 4 образца футеровки горна: от основной углеродистой футеровки и керамического стакана. Точки отбора проб образцов футеровки по высоте ДП № 6 показаны на рис. 1.

Образцы *О1* и *О3*, представленные перерожденными футеровочными углеродистыми блоками, отобраны с отметок +9550 и +9500 мм соответственно, расположенных выше шлаковых и чугунных леток. Образец *О4*, отобранный в районе чугунной летки № 2 (горизонт +9300 мм),



К. Г. Земляной
E-mail: kir77766617@yandex.ru

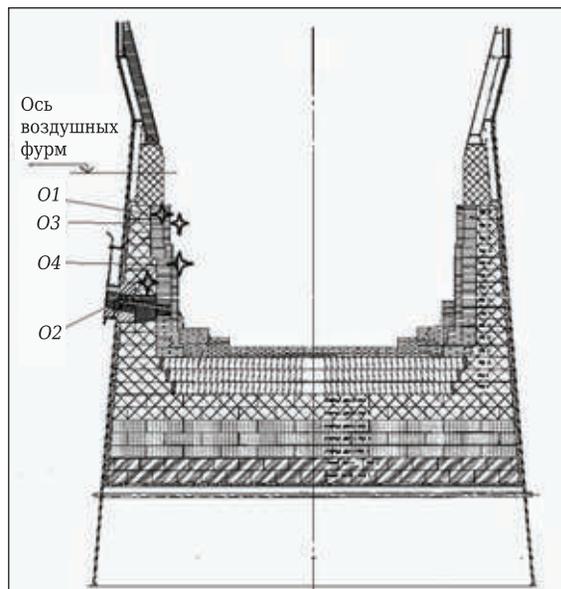


Рис. 1. Схема отбора проб огнеупоров O1, O2, O3, O4 по высоте горна ДП № 6 ЕВРАЗ НТМК

Таблица 1. Химический состав и свойства алюмокарбидкремниевых изделий керамического стакана

| Показатель | Изделия MTZST-1 | Блоки MTZST-ZH |
|---|-----------------|----------------|
| Содержание, мас. %: | | |
| Al ₂ O ₃ | ≥75,0 | ≥70,0 |
| SiO ₂ | ≤14,0 | ≤21,0 |
| SiC | 9,0 | 8,0 |
| Fe ₂ O ₃ | ≤1,0 | ≤1,0 |
| Кажущаяся плотность, г/см ³ | ≥3,0 | ≥3,0 |
| Предел прочности, МПа: | | |
| при сжатии | ≥100 | ≥80 |
| при изгибе | ≥18 | ≥16 |
| Открытая пористость, % | ≤16 | ≤16 |
| Огнеупорность, °С | ≥1790 | ≥1790 |
| Температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С | ≥1700 | ≥1680 |
| Теплопроводность, Вт/(м·К) | 5,0 | 5,0 |
| ТКЛР, % | 0 ÷ +0,5 | 0 ÷ +0,5 |
| Термостойкость, тепло-смены | ≥30 | — |

Таблица 2. Минеральный состав алюмокарбидкремниевых изделий керамического стакана

| Минерал | Температура плавления, °С | Минеральный состав, мас. % ^{*1} | | | |
|--|---------------------------|--|---------|----------------|---------|
| | | изделия MTZST-1 | | блоки MTZST-ZH | |
| | | а | б | а | б |
| Корунд | 2050 | 40,3 | 36–40 | 16,5 | 15–18 |
| Муллит 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ | 1910 | 49,7 | 46–50 | 74,5 | 68–72 |
| Стекло R ₂ O·RO·nSiO ₂ ^{*2} | — | — | 3–5 | — | 5–7 |
| Карбид кремния α-SiC | 2830 ^{*3} | 9,0 | 8–10 | 8,0 | 68 |
| Магнезит Fe ₃ O ₄ | 1580 | 1,0 | 0,6–1,0 | 1,0 | 0,3–0,7 |
| Примеси (Si, SiO ₂ и др.) | — | — | 0,2 | — | Не опр. |

^{*1} а — расчетный равновесный состав; б — фактический минеральный (фазовый).

^{*2} R₂O — K₂O, Na₂O; RO — CaO + MgO.

^{*3} Указана температура сублимации, °С.

является частью слоистого углеродистого блока. Образец O2 представляет собой измененный графитированный огнеупор, отобранный с отметки +9100 мм.

Керамический стакан горна был изготовлен из плотных алюмокарбидкремниевых изделий марки MTZST-1 и блоков марки MTZST-ZH производства Mayerton (КНР), углеродистая футеровка горна — из углеродистых блоков отечественного производства (Челябинский электродный завод). Химический состав и физические свойства импортных огнеупоров до службы приведены в табл. 1, а их минеральный состав — в табл. 2.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав исследуемых материалов определяли на рентгенофлюоресцентном энергодисперсионном спектрометре ARL QUANT'X (Thermo Scientific, США) с применением программы UniQUANT (Rh K_α-излучение, мощность трубки 50 Вт, диапазон напряжения 4–50 кВ с шагом 1 кВ, диапазон тока 0–1,98 мА с шагом 0,02 мА, детектор Si (Li), энергетическое разрешение 150 эВ).

Изменения фазового состава и массы при нагревании и температуру плавления определяли термогравиметрическим методом на дифференциальном сканирующем дериватографе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch-Gerätebau GmbH) с использованием программного пакета Proteus Analysis 5.2 по методике DIN 51004:1994. Determination of melting temperatures of crystalline materials using differential thermal analysis (Определение температур плавления кристаллических материалов, используя дифференциальный термический анализ). Погрешность метода при определении температуры плавления ±3 %.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре с вращающимся анодом Miniflex 600 (Cu K_α-излучение, λ = 1,541862 Å, интервал съемки 3,00–60,00 град, шаг сканирования 0,02 град, Rigaku — Carl Zeiss, Япония) с программами управления и сбора данных

Miniflex guidance и пакетом обработки данных PDXL Basic. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JSPDS, полуколичественную оценку содержания фаз — с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio) по методу Чанга (Chung) [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав исследуемых проб огнеупоров после службы приведен в табл. 3. Видны широкие пределы содержания главных компонентов (веществ), представленных весьма сложной многокомпонентной системой Fe–C–FeO–Fe₂O₃–CaO–MgO–Al₂O₃–TiO₂–ZnO–V₂O₅–SiO₂. Содержание отдельных элементов определено инструментально. Следует отметить большое количество примесных элементов, попадающих в ДП с железорудным сырьем, коксом, флюсами (табл. 4).

Сравнение данных, приведенных в табл. 3 и 4, показывает весьма высокую концентрацию цинка в образцах O1–O3 (23,2–82,2 мас. %), незначительное содержание шлаковых оксидов (CaO и MgO <1,0 мас. %) и снижение количества Al₂O₃ в футеровке в процессе службы в несколько раз (в образце O1 почти на порядок). Образец O4 отличается от других преимущественно кремнеземистым составом; в нем содержится 81,7 мас. % SiO₂. Во всех образцах установлено относительно малое содержание Fe, что указывает на отсутствие миграции железа из расплавов в огнеупор.

Таблица 3. Химический состав реакционных зон огнеупоров (после прокаливания на воздухе при 1000 °С)

| Компонент | Содержание компонента, мас. %, в образце (см. рис. 1) | | | |
|--------------------------------|---|--------|--------|--------|
| | O1 | O2 | O3 | O4 |
| Fe | 0,446 | 5,32 | 0,667 | 4,14 |
| Si | 11,11 | 3,36 | 30,68 | 76,74 |
| Ti | 0,666 | 0,237 | 1,99 | 1,25 |
| Zn | 65,15 | 82,23 | 23,15 | 0,833 |
| Ca | 0,236 | 0,587 | 0,858 | 1,22 |
| Mn | 0,0215 | 0,0603 | 0,0495 | 0,0493 |
| K + Na | 0,114 | 0,424 | 0,813 | 2,47 |
| V | – | 0,077 | 0,045 | 0,241 |
| Al | 19,37 | 5,21 | 40,22 | 9,98 |
| S | 0,54 | – | – | 0,907 |
| Co | – | 0,052 | 0,0204 | 0,035 |
| Cu | – | – | – | 0,166 |
| Pb | 1,13 | 0,599 | 0,162 | 0,0115 |
| Cr | – | – | – | 0,0734 |
| Ba | 0,00336 | – | 0,066 | – |
| PЗЭ (Y, Ce) | 0,11 | 0,1226 | 0,3428 | 0,1662 |
| Mo + W | 0,89 | 1,57 | 0,46 | 0,0137 |
| Ni | – | – | – | 0,0311 |
| Zr | 0,114 | – | 0,377 | 0,307 |
| Cl + I + Br | – | – | – | 1,3198 |
| Bi | 0,0626 | 0,139 | – | – |
| P | – | – | 0,201 | – |
| C _{своб} | – | – | – | 43 |
| SiC | – | – | – | 42 |
| SiO ₂ | 15,81 | 3,52 | 35,76 | 7,76 |
| Al ₂ O ₃ | 27,29 | 8,17 | 47,34 | 3,43 |
| FeO | 0,439 | 5,89 | 0,48 | 0,88 |
| CaO | 0,257 | 0,668 | 0,638 | 0,604 |
| MgO | – | 0,58 | – | – |
| ZnO | 53,56 | 77,52 | 12,89 | 0,306 |
| Сумма | 99,79 | 97,54 | 99,36 | 99,14 |
| Остальные микропримеси | 0,21 | 2,46 | 0,64 | 0,86 |

Таблица 4. Химический состав шихтовых материалов доменной плавки

| Материал | Содержание, мас. % | | | | | | | | | | | | | | Основ-ность |
|--|--------------------|------|--------------------------------|-------------------------------|------|-------|-------|------------------|------|------|------------------|-------|--------------------------------|-------|-------------|
| | Fe | FeO | Fe ₂ O ₃ | V ₂ O ₅ | MgO | S | Zn | TiO ₂ | Mn | CaO | SiO ₂ | P | Al ₂ O ₃ | Cr | |
| Агломерат Качка-нарского ГОКа | 54,1 | 9,4 | 66,9 | 0,527 | 2,57 | 0,017 | 0,012 | 2,51 | 0,17 | 11,0 | 4,7 | 0,006 | 2,58 | 0,057 | 2,33 |
| Окатыши Качка-нарского ГОКа | 61,1 | 3,2 | 83,9 | 0,588 | 2,53 | 0,004 | 0,013 | 2,75 | 0,17 | 1,2 | 3,8 | 0,006 | 2,53 | 0,52 | 0,31 |
| Железофлюс Высокогорского ГОКа | 51,9 | 10,4 | 62,6 | 0,659 | 3,35 | 0,043 | 0,088 | 1,79 | 0,45 | 12,8 | 5,5 | 0,036 | 2,58 | 0,111 | 2,32 |
| Доменный присадочный стальной габаритный*1 | 60,2 | 18,4 | – | 0,772 | 5,51 | 0,066 | 0,035 | 0,84 | 1,83 | 11,7 | 7,3 | 0,153 | 2,24 | 0,23 | 1,59 |
| Металлический продукт РМ УПОШ*2 | 72,5 | 12,3 | – | 0,385 | 2,91 | 0,148 | – | 2,10 | 0,61 | 8,0 | 6,7 | 0,055 | 2,83 | – | 1,19 |
| Металлодобавка РМ УПОШ | 88,8 | 1,6 | – | 0,66 | 0,84 | 0,046 | – | 0,25 | 0,33 | 2,5 | 2,2 | 0,05 | 0,87 | – | 1,14 |
| Металлоотсев УПВШ*2 (смесь) | 83,0 | – | – | 6,204 | 0,40 | – | – | 2,25 | 2,60 | 0,5 | 3,3 | 0,011 | – | – | 0,16 |
| Металлопродукт сухой МВ (Сухой Лог) | 88,3 | – | – | 4,10 | 0,23 | – | – | 1,39 | 1,73 | 0,3 | 2,1 | 0,013 | – | – | 0,15 |
| Зола кокса производства ЕВРАЗ НТМК | – | – | 20,2 | – | 1,1 | – | – | – | – | 5,1 | 48,1 | 0,30 | 20,4 | – | 0,10 |
| Шлак ДП № 6 [12] | – | 1,10 | – | 0,24 | 12,0 | – | – | 9,99 | 0,4 | 32,9 | 28,4 | – | 15,7 | – | – |
| Чугун ДП № 6 [12] | – | – | – | V | – | 0,023 | – | Ti | 0,24 | – | Si | – | – | – | 1,14 |
| | | | | 0,423 | | | | 0,16 | | | 0,11 | | | | |

*1 Содержит дополнительно 0,1 мас. % Na₂O, 0,08 мас. % K₂O и 0,003 мас. % Pb.

*2 УПОШ — участок подготовки отвальных шлаков; УПВШ — участок подготовки ванадийсодержащих шлаков.

Макрохарактеристика образцов

Образцы, отобранные для комплексного исследования, показаны на рис. 2. Тщательный осмотр образцов *O1* и *O3* показал присутствие на их поверхности и в плоскости разреза тонкодисперсного углерода (возможно, сажистого), который не смывается даже струей воды. Объемное насыщение углеродом в процессе службы обусловило переход светло-серой исходной окраски образцов в черную. В образцах *O2* и *O4* углерод представлен двумя разновидностями: тонкодисперсным (сажистым) и мелкокристаллическим (графитом).

В разрезах образцов *O1* и *O3* имеются тонкие (до 1,0–1,5 мм) трещины, полностью заполненные тугоплавким светло-серым веществом — цинкитом ZnO ($T_{пл} = 1975$ °С). Текстура этих образцов в основном однородная, без видимых границ между зернами заполнителя (фракции > 1 мм) и матрицы (фракции < 0,1 мм).

Образцы не обладают магнитной восприимчивостью, не содержат макровкраплений чугуна, что свидетельствует об отсутствии заметной капиллярной инфильтрации металлического расплава в объем огнеупора. Вследствие дополнительного спекания и насыщения реагентами печного пространства открытая пористость образцов снизилась от 16 до 6,1 %, а их кажущаяся плотность возросла до 3,95 г/см³. Очевидно, увеличение плотности связано с присутствием цинкита, имеющего кажущуюся плотность 5,7 г/см³.

Визуальный осмотр показал также полное отсутствие макрозональности во всех исследуемых образцах. Образцы *O1* и *O3* имеют высокую механическую прочность. Углеродистые блоки также не имеют макрозональности, но обладают слоистой текстурой с разной плотностью

слоев толщиной от нескольких миллиметров до 15 см и более. Слои плотно и прочно спечены в монолит и различаются макропористостью и цветом.

Определение содержания углерода в образцах

Известно, что углерод в огнеупорах до и после службы может присутствовать в связанном виде (карбиды, оксикарбиды, карбонаты) и в элементарной форме (С) с разной степенью упорядоченности кристаллической структуры: от практически рентгеноаморфной сажи до явно кристаллического графита. При этом кокс по развитию атомной структуры (ближнего порядка) занимает промежуточное положение. Главным диагностическим параметром твердого углерода с разным развитием кристаллической структуры является температура начала его окисления на воздухе, возрастающая с развитием ее совершенности [14].

Среди традиционных методов изучения углеродистого минерального вещества (химический, рентгенофазовый, петрографический, инфракрасной спектроскопии и др.) наиболее эффективным является термогравиметрический (или дифференциальной калориметрии — ДСК), основанный на синхронной фиксации скорости изменения температуры и массы пробы при нагревании в заданной среде. На рис. 3 показаны кривые потери массы (*ТГ*) и тепловых эффектов (*ДСК*) четырех исследуемых проб при нагревании на воздухе со скоростью 10 °С/мин в интервале 20–1500 °С.

Потери массы в образце *O1* начинаются от 400 °С и происходят в два этапа: в интервале 400–1000 °С с максимумом теплового эффекта при 669 °С, связанным с окислением углерода

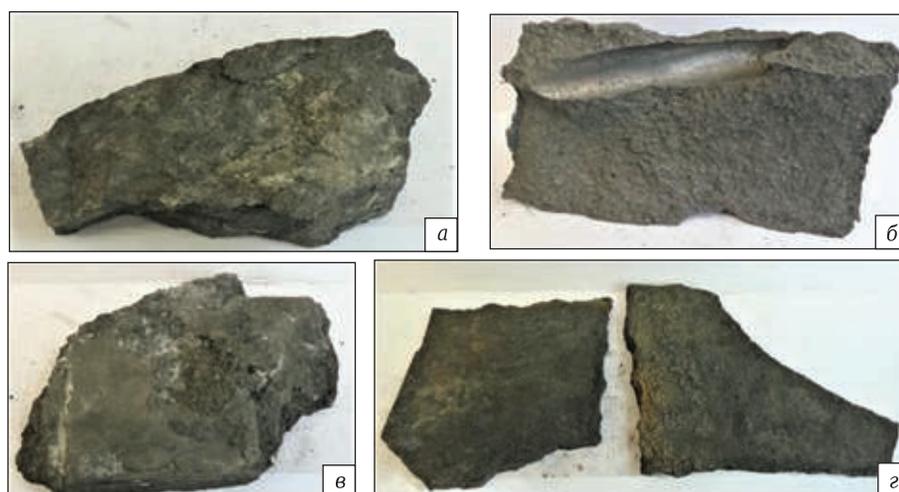


Рис. 2. Образцы огнеупоров, отобранных из горна ДП № 6: *a* — образец *O1*, часть футеровочного блока с отметки +9500 мм; *б* — образец *O2*, часть графитированного блока 1-го ряда; *в* — образец *O3*, перерожденная часть углеродистого блока с отметки +9500 мм; *г* — образец *O4*, слоистые части углеродистого блока с отметки +9300 мм, район чугунной летки № 2

(потери массы 3,65 %) и, возможно, цинка, и небольшим экзотермическим эффектом в интервале 1300–1500 °С, связанным с разложением стеклофазы и кристаллизацией муллита (возможно, обогащенного цинком) при 1389 °С (потери массы 1,09 %). Количество свободного углерода в образце 3,65 %.

Тепловые эффекты в образце O2 начинаются от 200 °С и сопровождаются широким экзотермическим тепловым эффектом с максимумом при 652 °С, связанным с окислением углерода и, возможно, цинка, и небольшим экзотермическим эффектом в интервале 1300–1500 °С вследствие дивитрификации стеклофазы и кристаллизации муллита — экзотермический эффект при 1379 °С. Широкий эффект окисления углерода обусловлен присутствием в образце оксидной и/или металлической фазы, которая при горении углерода образует на его поверхности оксидную пленку, замедляющую процесс окисления. Количество свободного углерода в образце 93,0 %.

Тепловые эффекты в образце O3 начинаются от 200 °С и сопровождаются широким экзотермическим тепловым эффектом с максимумами при 602 и 669 °С, отражающими последовательные процессы окисления цинка, углерода, кокса и графита. Начиная от 1100 °С появляется еще один экзотермический эффект, сопровождающийся увеличением массы на 1,47 % и выраженным экзотермическим эффектом в интервале 1300–1500 °С, обусловленным окислением карбидных (Fe₃C, SiC) фаз. Количество свободного углерода в образце 5,26 %.

Тепловые эффекты в образце O4 начинаются от 200 °С и сопровождаются широким экзотермическим тепловым эффектом с максимумами в интервале 433–718 °С, связанными с окислением сажистого углерода, кокса и графита, и небольшим эндотермическим эффектом при 1446 °С, обусловленным плавлением аморфной фазы. Количество свободного углерода в образце 24,69 %.

Температура начала плавления всех образцов в защитной атмосфере выше 1600 °С.

Количественный РФА образцов

Результаты РФА шести исследуемых проб приведены в табл. 5. Для анализа образцов O2 и O4 было использовано по две разновидности слоев (O2-а, O2-б, O4-а, O4-б), различающихся по микроструктуре. Из табл. 5 видно, что образцы O1

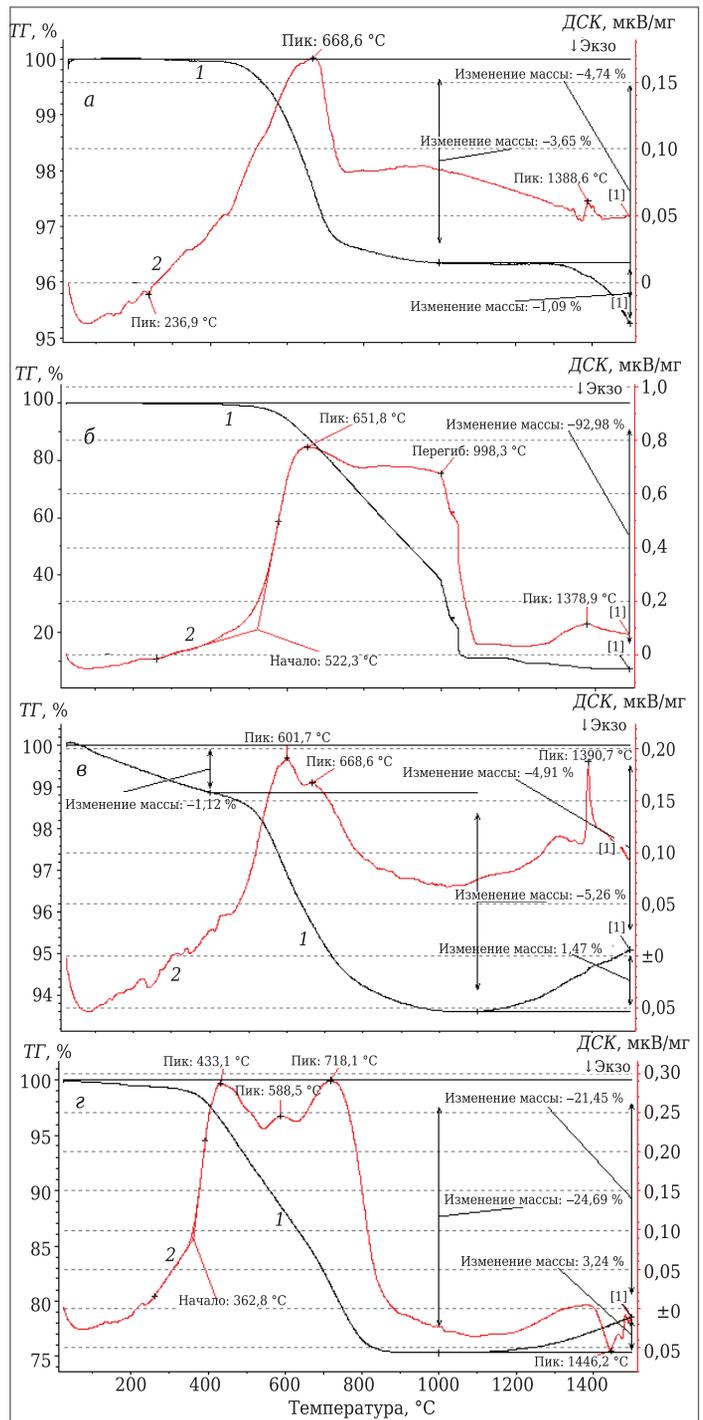


Рис. 3. Термограммы образцов огнеупоров в атмосфере воздуха: 1 — кривая потери массы (ТТ); 2 — кривая тепловых эффектов (ДСК); а–г — образцы O1, O2, O3, O4 соответственно

и O3 по фазовому составу аналогичны огнеупорным высокоглиноземистым изделиям, представленным муллитом и корундом, содержащими в виде изоморфной примеси оксид железа. Образцы O2 и O4 резко отличаются от образцов O1 и O3, преимущественно углеродистым составом, представленным фазами системы Si–C: графи-

Таблица 5. Фазовый состав исследуемых образцов (по данным РФА)

| Фаза | Содержание фазы, мас. %, в образце | | | | | |
|---|------------------------------------|------|-----|----|------|----|
| | O1 | O2*1 | | O3 | O4*1 | |
| | | a | б | | a | б |
| Цинкит ZnO | 36 | – | 26 | – | – | – |
| Ганит ZnAl ₂ O ₄ | 7 | – | – | – | – | – |
| Виллемит Zn ₂ SiO ₄ | 11 | 3 | 1,6 | 3 | – | – |
| Железистый муллит 3(Al,Fe) ₂ O ₃ ·2(Si)O ₃ | 22 | – | – | 63 | – | – |
| Железистый корунд (Al, Fe) ₂ O ₃ | 24 | – | – | – | – | – |
| Железистый цинкит (Zn, Fe)O | – | 49 | – | 29 | – | – |
| Железистый ганит Zn(Al _{1,4} Fe _{0,6})O ₄ | – | 48 | – | – | – | – |
| Герцинит цинкат (Zn _{0,4} Fe _{0,52} Al _{0,08})(Fe _{0,09} Al _{1,91} O ₄) | – | – | – | 2 | – | – |
| Графит | – | – | 69 | – | 43 | 13 |
| Карбид кремния*2 | – | – | – | – | 50 | 53 |
| Когенит Fe ₃ C*3 | – | – | 4 | – | 1 | – |
| Браунмиллерит Ca ₂ Fe _{0,95} Al _{0,95} Mg _{0,05} Si _{0,05} O ₅ | – | – | – | – | 3 | – |
| Пироп (Mg _{0,92} Fe _{0,05} Ca _{0,03}) ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃ | – | – | – | – | 3 | – |
| Кварц | – | – | – | – | – | 34 |

*1 a — расчетный равновесный состав; б — фактический минеральный (фазовый).
 *2 Синоним — цементит (металловедение).
 *3 В геологии высокотемпературная модификация (гексагональной сингонии) называется муассанит.

том и карбидом кремния. Образец O4 содержит около одной трети кварца в сером слое блока. Результаты РФА показали также, что оксидные соединения цинка, представленные цинкитом ZnO, ганитом ZnAl₂O₄ и цинковым герцинитом (Fe,Zn)Al₂O₄, содержатся в виде твердого раствора FeO и Fe₂O₃.

Количественный петрографический анализ образцов

Главным недостатком РФА является невозможность получения информации о содержании в исследуемых образцах рентгеноаморфных фаз, в частности стеклофазы и углерода в виде сажи, кокса, стеклогуглерода. Этот недостаток устраняется совместным использованием с РФА наиболее эффективных методов термографии — массового содержания всех форм углерода, включая тонкодисперсную сажу, и петрографии (все формы углерода, кроме сажи).

В табл. 6 приведен фактический минеральный состав исследуемых образцов после служб в ДП на основании результатов РФА, термо-

гравиметрии, общего и локального химических анализов и минералографии (по данным оптической микроскопии в отраженном свете). Сравнение результатов количественного определения минерального состава РФА (см. табл. 5) и микроскопии (см. табл. 6) позволяет получить более полную информацию о реальном фазовом составе исследуемых образцов, включая содержание и взаимное расположение аморфных фаз.

По минеральному составу выделены две группы исходных огнеупоров: корундомуллитокарбидкремниевая (образцы O1 и O3), относящаяся к системе Al₂O₃–SiO₂–SiC, и углеродсодержащая (безобжиговые образцы O2 и O4), описываемые системой Al₂O₃–SiO₂–SiC–C. Во всех образцах диагностирован вторичный рентгеноаморфный углерод (сажа) в количестве 3–5 мас. %. Главными вторичными минералами, образовавшимися в результате привноса веществ из рабочего пространства ДП и их химического взаимодействия с фазами исходных огнеупоров, являются четыре соединения цинка: металлический цинк, оксид цинка, силикат

Таблица 6. Минеральный (фазовый) состав исследуемых образцов

| Фаза | T _{пл.} , °C | Содержание фазы, мас. %, в образце | | | |
|---|-----------------------|------------------------------------|------|------|------|
| | | O1 | O2 | O3 | O4 |
| Корунд нормальный (Al, Ti) ₂ O ₃ | 2050 | 25,0 | – | 46,2 | 18,4 |
| Муллит 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ | 1910 | 4,3 | – | 12,6 | – |
| Карбид кремния | >2600*1 | 12,8 | – | 18,8 | 33,6 |
| Цинкит ZnO | 1975 | 35,4 | 2,0 | 6,2 | – |
| Углерод (кокс + графит) | >3500*1 | 4,8 | 63,1 | 3,7 | 32,9 |
| Ганит ZnAl ₂ O ₄ | 1950 | 7,0 | 1,3 | 3,3 | – |
| Виллемит Zn ₂ SiO ₄ | 1512 | 9,3 | 1,6 | 4,1 | – |
| Стекло (лешательерит)*2 | – | 1,4 | – | 1,3 | – |
| Цинк металлический | 420 | – | 24,1 | 3,8 | – |
| Цементит (когхенит) Fe ₃ C | 1600 | – | 8,0 | – | – |
| Кварц | 1723 | – | – | – | 15,1 |

*1 Указана температура сублимации, °C.
 *2 Основа — SiO₂ (из SiC).

цинка — виллемит Zn_2SiO_4 и цинковая шпинель — ганит $ZnAl_2O_4$. Суммарное содержание цинксодержащих фаз в образце 01 превышает 50 мас. %.

Библиографический список

- 1. Perepelitsyn, V. A.** Mineralogy and microstructure of skull versions in AO EVRAZ NTMK blast furnace No. 6 / V. A. Perepelitsyn, K. G. Zemlyanoi, K. V. Mironov [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 61, № 4. — P. 364–373.
Перепелицын, В. А. Минералогия и микроструктура разновидностей гарнисажа в доменной печи № 6 АО ЕВРАЗ НТМК / В. А. Перепелицын, К. Г. Земляной, К. В. Миронов [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2020. — № 7. — С. 11–20.
- 2. Горох, А. В.** Петрографический анализ процессов в металлургии / А. В. Горох, Л. Н. Русаков. — М.: Металлургия, 1973. — 288 с.
- 3. Bergsma, D.** Fundamentals of titanium-rich scaffold formation in the blast furnace heath / D. Bergsma, R. J. Fruehan // *Ironmaking Conference Proceedings.* — 2001. — P. 297–312.
- 4. Коверзин, А. М.** Исследование гарнисажа и футеровки в горне доменной печи № 2 АО «ЕВРАЗ ЗСМК» (Сообщение 1) / А. М. Коверзин, В. Г. Щипицын, А. В. Ващенко [и др.] // *Черная металлургия. Бюл. научно-технической и экономической информации.* — 2018. — № 8. — С. 17–29.
- 5. Коверзин, А. М.** Исследование гарнисажа и футеровки в горне доменной печи № 2 АО «ЕВРАЗ ЗСМК» (Сообщение 2) / А. М. Коверзин, В. Г. Щипицын, А. В. Ващенко [и др.] // *Черная металлургия. Бюл. научно-технической и экономической информации.* — 2018. — № 9. — С. 9–24.
- 6. Курунов, И. Ф.** Исследование состава и структуры гарнисажа горна ДП № 6 НЛМК (Сообщение 1) / И. Ф. Курунов, А. С. Близнюков, В. Н. Титов [и др.] // *Черная металлургия. Бюл. научно-технической и экономической информации.* — 2019. — Т. 75, № 2. — С. 166–181.
- 7. Шепетовский, И. Э.** Исследование состава гарнисажа в горне доменной печи Косогорского металлургического завода, выплавляющей ферромарганец с использованием шунгита (Сообщение 1) / И. Э. Шепетовский, А. Г. Шалыгин, М. Р. Садрудинов [и др.] // *Черная металлургия. Бюл. научно-технической и экономической информации.* — 2019. — Т. 75, № 4. — С. 432–447.
- 8. Перепелицын, В. А.** Некоторые процессы образования гарнисажа в шахте доменной печи / В. А. Перепелицын, А. С. Фрейденберг, И. Н. Сорокин // *Огнеупоры.* — 1976. — № 2. — С. 39–42.
- 9. Филиппов, В. В.** Исследование условий формирования греналя при плавке титаномагнетитов Качканарского ГОКа / В. В. Филиппов, В. С. Рудин, А. Ю. Чернавин [и др.] // *Сталь.* — 2000. — № 5. — С. 15–18.
- 10. Гостенин, В. А.** Структура карбонитридного гарнисажа, образующегося в горне и лещади / В. А. Гостенин, С. К. Сибгатуллин, А. Л. Мавров [и др.] // *Сталь.* — 2007. — № 2. — С. 29, 30.
- 11. Hubbard, C. R.** The reference intensity ratio for computer simulated powder patterns / C. R. Hubbard, E. H. Evans, D. K. Smith // *J. Appl. Cryst.* — 1976. — Vol. 169, № 9. — P. 169–174. ■

Получено 23.03.22

© В. А. Перепелицын, К. Г. Земляной,
В. М. Устьянцев, К. В. Миронов, А. А. Форшев,
Ф. П. Николаев, Д. В. Сушников, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ




www.expocentr.ru

21–23 июня 2022 г.

ЛИТМАШ. РОССИЯ-2022

Международная выставка машин, оборудования, технологий и продукции металлургической промышленности

ОРГАНИЗАТОРЫ:

«МЕССЕ ДЮССЕЛЬДОРФ ГМБХ» (ГЕРМАНИЯ)

ООО «МЕССЕ ДЮССЕЛЬДОРФ МОСКВА» (РОССИЯ)

ООО «МЕТАЛЛ-ЭКСПО» (РОССИЯ)